

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3376

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 8 G 18/08	N F Q		C 0 8 G 18/08	N F Q
C 0 9 D 175/08	P H S		C 0 9 D 175/08	P H S

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平7-157732

(22)出願日 平成7年(1995)6月23日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 戸村 次男

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72)発明者 村松 一郎

千葉県市原市ちはら台4-12-15

(72)発明者 加瀬 光雄

千葉県千葉市美浜区幸町1-5-2-706

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子及びジェットインク

(57)【要約】

【構成】 色材を内包し、平均粒子径が5～700nm、最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターm値が1.3以上で、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤に不溶であることを特徴とするジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子及び該微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク。

【効果】 本発明は、耐溶剤性に優れ、かつ柔軟性、撓み性に優れ、インクジェットのノズルの目詰まりがなく、優れた印刷被膜が得られる、ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子、及びそれを用いたインクジェット用インクを提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材を内包し、平均粒子径が5～700nm、最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターm値が1.3以上で、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤に不溶であることを特徴とするジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項2】 有機溶剤がアセトンであることを特徴とする請求項1に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項3】 熱可塑ポリマー微粒子が線状ウレタンポリマーから成るウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項4】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項3に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項5】 ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)と、ジイソシアネート(B)と、必要に応じてジアミン(C)を反応成分として得られることを特徴とする請求項3または4に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項6】 線状ウレタンポリマーの数平均分子量が5,000～100,000であることを特徴とする請求項5記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項7】 ウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有することを特徴とする請求項6記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項8】 ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)の分子中にカルボキシル基を有するものであることを特徴とする請求項7記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項9】 分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする、請求項8記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項10】 請求項1から9のいずれか一つに記載のインクジェット用熱可塑性ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子と、その製造方法、並びに該ジェットインク用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクに関する。

【0002】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、線状ポリマーから成る、平均粒子径が5～700nmで、かつ最大粒子径が1000nm以下である、色材を内包した熱可塑性ポリマー微粒子であり、更に粒度分

布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値が1.3以上の形状を有するものである。

【0003】本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、水等の分散媒に対して安定で、室温において被膜形成性を有し、しかもアセトンに対して不溶な膜を形成するものであり、本発明の熱可塑性ポリマー微粒子を含んで成るインクは、インクジェット記録方式に最適な耐溶剤性に優れたインクを与えるものである。

【0004】

10 【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの無駄がなく、用紙に普通紙が使用できるため、経済的であり、カラー化が容易で高品位の印刷が得られ、印刷時の騒音も少ない等幾多の利点を有している。

【0005】しかし、インクジェット記録方式に用いられるインクは、基本的に水溶性樹脂を主体とする水性インクが用いられるため、従来の印刷物は水や汗によって滲みを生じ、印刷部が不鮮明になり易く、更に摩耗性、耐久性に劣る等、実用上の欠点を有していた。

20 【0006】また、従来のジェットインキに用いられる樹脂及び着色剤等のインキ各成分は、相互に反応することは無く、単に溶剤の蒸発に伴って被印刷面で硬化し、印刷被膜を形成するものであった。このため従来のジェットインキによって形成した印刷被膜は、一般に耐溶剤性が悪く、印刷後、溶剤洗浄等の何らかの溶剤を使用する表面処理が必要な印刷物に使用できないという欠点があった。

30 【0007】これらの欠点を改善する方法として既に幾多の試みがなされている。例えば、特開平6-116523号公報では、アミノプラスチック樹脂及びグリセリンを含む熱硬化型ジェット印刷インキが提案されている。しかしながら、これらのインキは有機溶剤の使用、印刷後の加熱処理が必要である等の問題が残存し、従来からの問題点を克服できるものではなかった。

【0008】また、ジェットインク用ポリマー微粒子については、これまでに下記のような種々の報告がなされている。例えば、

40 a) 特開昭62-95366号公報においては、水不溶性有機溶媒中にポリマー組成物と有機油性染料を溶解し、得られた溶液に表面活性剤混合物を加え、得られた混合物の乳化を行い、その後、該混合物から溶媒を蒸発させ、それによって水性相に懸濁したポリマー粒子を得る方法、

【0009】b) 特開昭58-45272号公報においては、ポリウレタンラテックスに有機溶媒を加え、攪拌しながら染料を加え、均一に溶解してから溶媒を除去し、疎水性染料含有水分散体液を得る方法等が開示されている。しかしながら、これらは単に熱可塑性ポリマー微粒子を用いたジェット印刷インクと言うだけであり、印刷被膜の耐溶剤性を満足するものではなかった。

【0010】また架橋型微粒子であるウレタン系微粒子

の製造方法については、これまでに下記のような種々の報告がなされている。例えば、

c) 特公平3-12563号公報においては、4級アンモニウム基を含有し、自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用し、有機溶剤で希釈した状態で分散、脱溶剤してウレタン系架橋微粒子を水分散体として得る方法や、

【0011】 d) 特開平3-128912号公報、及び特開平4-249517号公報においては前記の特許と同様に自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用してポリアミンを含む水中に分散し、ウレタン尿素架橋微粒子の水分散体を得る方法が提案されている。更に改良されたウレタン系架橋微粒子としては、

【0012】 e) 本発明者らの発明になる、イオン形成性を有するポリオールとポリイソシアネートをポリアミンを含む水中に分散せしめて得られるウレタン尿素架橋微粒子が挙げられる。

【0013】 なお、ウレタン尿素架橋微粒子なる名称は、微粒子の製造時における配合組成、製造手順からの推定構造に基づくものであるが、最近、本発明者等の比較的粒径の大きなウレタン微粒子の構造解析に関する研究の成果から、上記の推定構造の正しいことが証明されている(Preprints of 5th SPS J International Polymer Conference、43頁)。

【0014】 上記のa)～e)に記載したポリウレタンポリ尿素系架橋微粒子は、ジェットインク用ポリマー微粒子として、実用上好ましいものである。しかし、c)～e)で得られるポリマー微粒子は、いずれも架橋型ポリマー微粒子である為、耐溶剤性には優れるものの、柔軟性、撓み性等を共によくすることは難しく、こうした諸性能を発現するためには、微粒子それ自体の組成やインキの設計面等で極端に制限されることとなり、各種製品における特徴や個性化などに対処しきれないという欠点があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、耐溶剤性に優れ、かつ柔軟性、撓み性に優れ、インクジェットのノズルの目詰まりがなく、優れた印刷被膜が得られるジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子、及びそれを用いたインクジェット用インクを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意研究を行い、耐溶剤性に優れる熱可塑性ウレタン系微粒子をインクジェット記録用のインクに用いることにより従来の課題が解決されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0017】即ち、本発明は、色材を内包し、平均粒子径が5～700nm、最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターm値が1.3以上で、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤に不溶であることを特徴とするジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子である。

【0018】詳しくは、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤、特にアセトンに不溶であること、特に熱可塑ポリマー微粒子が線状ウレタンポリマーから成るウレタン系微粒子であること、とりわけ、線状ウレタンポリマーの数平均分子量が5,000～100,000であり、また該ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする。

【0019】本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、特に、ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)と、ジイソシアネート(B)と、必要に応じてジアミン(C)を反応成分として得られるものである。

【0020】また、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、ポリマー微粒子がウレタン系微粒子であって、かつポリウレタンポリ尿素構造を有するものの、とりわけ、ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)の分子中にカルボキシル基を有するものであり、特に分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする。

【0021】更に本発明は、これら本発明のインクジェット用熱可塑性ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクを含むものである。

【0022】以下、本発明の内容を具体的に説明する。なお、一般にジェットインク、またはインクジェットインクなる言葉を用いるが、これは、いずれもインクジェット方式による記録、ないし印刷に用いるインクを意味するものである。日本語では、インクジェット記録用インク、あるいはインクジェット印刷用インクなる用語等が用いられているが、英語では、インクジェットインク(Ink Jet Ink)なる用語が用いられている例が見られる。本発明ではこれらを全て、ジェットインクと称する。

【0023】インクジェット方式による記録、ないし印刷は、微細孔であるノズルからジェットインクを噴出させて印字する方式であるため、ジェットインクの固化によるノズルの目詰まりは大きな障害となる。特に、ジェットインクを加熱して気泡を生じさせ、その気泡により押し出されるインクの噴出により印字するサーマルジェット方式では、このような目詰まりを生じ易い。

【0024】本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、一般に用いられているインクジェット方式による記録、印刷での加熱温度範囲で、実用の範囲で軟

化、変形することにより、ノズルを通過し、このような加熱による目詰まりを防止することができる。

【0025】本発明で言う熱可塑性とは、熱により軟化性を示すものを言い、その具体的な物理化学的特性としては、軟化点が挙げられる。即ち、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子としては、40～250℃、好ましくは80～200℃、更に好ましくは80～180℃の軟化点を有するものである。

【0026】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子は、一般的に色材を内包するものであり、ここに言う内包の意味は、基本的に、色材が微粒子中に均一な状態で内包されているものを言う。また、有機溶剤に不溶な熱可塑性ポリマー微粒子とは、微粒子を構成するポリマー粒子の結晶性、あるいは、溶解しにくいポリマー組成などに起因する微粒子であり得るが、好ましくは構造的にウレタン結合濃度、尿素結合濃度の高い非架橋構造を有するポリマー微粒子を意味するものであり、その場合の代表的な有機溶剤としては、ジェットインクに求められる性能から、一般的にはアセトン进行を意味する。

【0027】しかし、ジェットインクに用いられる有機溶剤は必要によっては変えられるものであり、その例としては、アセトンとブタノールの併用、あるいはメチルエチルケトン等を挙げることができる。ここで言う、アセトン等の有機溶剤に不溶と判断する基準は、本発明の微粒子を室温で塗布、乾燥、熟成して得られる被膜を室温下に該有機溶剤中に一昼夜、浸漬し、不溶分が50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上であるものを言う。

【0028】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、ジェットインクがインクジェットの微細なノズルを通過して記録に用いられるものであるため、該ポリマー微粒子の粒度は厳密な管理が必要であり、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒子径は5～700nm、最大粒径が1000nm(1μ)以下のものである。

【0029】これらの製造の為には平均粒径、及び最大粒径の値と粒度分布に関して、厳密な管理が求められ、必要に応じて微粒子の特別な粒度設定、管理が必要とされと共に、管理基準を任意に設定し、球状で粒度の揃った微粒子を製造し得ることが重要である。

【0030】本発明におけるポリマー微粒子は通常、その製法からほぼ球状であり粒径も球を基本形状として求められる。こうした粒子は通常、粒径が不均一な多数の粒子から構成されているので、平均粒径と粒度分布によりその構成を表現する必要がある。

【0031】本発明者らは、既に粒度の数値管理に関する最適の方法として、信頼性工学の分野で、従来から広く用いられているワイブル確率分布の形状パラメーターのm値で微粒子の粒度分布の数値表現できる方法を確立している(高分子論文集、Vol. 50巻、No. 5、

1993年)。

【0032】平均粒径とは、一般に個数平均、長さ平均、面積平均、体積平均があるが、本発明でいう平均粒子径とは、通常用いられる体積平均である。またワイブル分布とは、下記の式1で表される。

$$F(t) = 1 - \exp[-(t/\eta)^m] \quad (\text{式1})$$

(式中、F(t)はワイブル分布関数、tは粒径、ηは尺度母数、mは形状母数である。)

【0033】なお、ワイブル確率分布において粒度分布を表すm値は、値の高い程、粒度の揃っていること、即ち、粒度分布のシャープなことを示している。もちろん、ワイブル分布で全ての粒度分布を完全に表現することはできないので、最大限に近似できた値を用いる。

【0034】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子の粒度は、m値で1.3以上、望ましくは1.5、更に望ましくは1.8以上の粒度の揃ったものであることが望ましい。本発明の熱可塑性ポリマー微粒子は、既に記述した如く、室温で被膜形成性を有し、更に望ましくはは有機溶剤に不溶なものであり、ジェットインクに求められる性能の面から、耐用溶剤性の優れたウレタン系の熱可塑性微粒子が好ましいものであり、更にウレタン系熱可塑性微粒子にあつては、ウレタン結合、尿素結合を有する熱可塑性のものが特に好ましいものである。

【0035】上記平均粒子径を有するウレタン系微粒子の製造方法については、上述したように種々の報告がなされている。

【0036】なお、ウレタン尿素微粒子なる名称は、微粒子の製造時における配合組成、製造手順からの推定構造に基づくものであるが、最近、本発明者等の比較的に粒径の大きなウレタン微粒子の構造解析に関する研究成果から、上記の推定構造の正しいことが証明されている(Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference、43頁)。

【0037】本発明のジェットインクにおいて、特に望ましいウレタン系熱可塑性微粒子は、平均粒子径が10～500nm、最大粒子径が1000nm以下であり、粒度分布がワイブル確率分布のm値で1.3以上であり、かつ有機溶剤に対して不溶である熱可塑性ポリマー微粒子であり、望ましくはウレタン系熱可塑性微粒子である。

【0038】該微粒子の好適なものは、イオン対を形成し得るジオール(A)と、ジイソシアネート(B)と、ジアミン(C)を必須の成分として反応して得られる色材を内包する熱可塑性微粒子である。なお、その際、ウレタン系熱可塑性微粒子は、通常、水分散体として得られるものである。

【0039】本発明のジェットインクにおいて、特に望ましいウレタン系熱可塑性微粒子は、構造的にウレタン結合及び尿素結合濃度が高いものである。具体的には微

粒子中のポリマー設計に於いて、イオン形成性を有するジオールの水酸基に対し、ジイソシアネートの当量をコントロールすること、又は微粒子中のポリマー設計に於いて、イオン形成性を有するジオールの水酸基とジアミンに於けるアミノ基の当量の総和に対し、ジイソシアネートの当量をコントロールすることで本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子を容易に、かつ安定して得ることができる。

【0040】本発明に用いられる、イオン対を形成し得る基を有するジオール(A)は、対イオンとなり得る基の存在下でイオンを形成して親水性を付与すると共に、更にジイソシアネートと反応性を有する、水酸基を併せ持つ数平均分子量300~10,000を有するジオールである。

【0041】例えば、分子中にカルボキシル基を有し、該カルボキシル基をアミンやアンモニア等の塩基で中和することによって塩を形成し得る、数平均分子量300~10,000を有するジオールであり、イオンを形成し得る基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸エステル基、あるいは三級アミノ基等が挙げられる。

【0042】この中にあって、微粒子の種々の性能面でのバランスが取り易く、操作容易で、好ましいものの一つとし、カルボキシル基を挙げることができる。即ち、カルボキシル基を有するポリオールは、アミン等の塩基で中和して4級化することにより、容易にイオン対を生成する。カルボキシル基を含有したポリオールは、通常、公知の方法によって容易に製造できるものである。それらのうち、特に代表的なものを例示すれば、例えば、

【0043】カルボキシル基を有する、ポリウレタンジオール、アクリルジオール、ポリエステルジオール、ラクトン変性ポリエステルジオール、ポリエステルアミドジオール、アルキドジオール、ロジン変性アルキドジオール、フェノール樹脂変性ロジンエステル、ポリエーテルジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアセタールジオール、ポリオレフィンジオール、エポキシ変性ジオール、シリコンジオール、又はフッ素ジオールなどが挙げられる。

【0044】イオン形成性を有するジオール(A)としては、上記の各種ジオールのカルボキシル基の替わりに、アミノ基を有するジオールも当然のことながら用いることができる。

【0045】上記のイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)の代表的な幾つかのジオールについて、その原料、製法等に関する説明を付記すると、以下の通りである。

a) ポリウレタンジオールは、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネ

オペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ヒドロキシビバリルヒドロキシビバレート等の2官能のアルコール類、

【0046】ポリプロピレングリコール、ポリルロピレントリオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオール及び/又は上述した各種ジオール類の少なくとも1種以上と、後掲するジイソシアネート化合物(モノマー)及びそれらの化合物から誘導されるジイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とを反応せしめて得られるカルボキシル基を有するジオール等をその例として挙げることができる。

【0047】b) アクリルジオール、例えば、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、 β -ヒドロキシプロピルメタクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、及び β -ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基含有アクリル単量体と、メタアクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体、更にこれらと共重合可能な他のアクリル単量体、

【0048】例えば、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、エチルアクリレート等、マレイン酸ジブチル、スチレン等の共重合せしめた、水酸基とカルボキシル基を分子中に有するアクリル重合体がアクリルジオールがその例として挙げられる。なお、上記のカルボン酸基含有アクリルポリオールは、その設計により、1分子中に任意の水酸基を有するものを容易に得ることができる。

【0049】c) ポリエステルジオールは、上記の如き各種多価アルコールの1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合により得られる、分子中にカルボキシル基を残存せしめたポリエステルジオールであれば良い。ここに言う多価カルボン酸の代表的としては、以下のものが、その例として挙げられる。

【0050】即ち、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、1,2,5-ヘキサトリカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸又は2,5,7-ナフタレントリカルボン酸などである。

【0051】d) ラクトン変性ポリエステルジオールは、例えば、その一例として上記a)に記載したポリエステルジオールを用いて ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンもしくは3-メチルー δ -バレロラクトンの如き各種ラクトン類と開環重合によって容易に得られるものであり、分子中にカルボキシル基を残存させた形のラクトン系ポリエステルジオール類である。

【0052】e) ポリエステルアミドジオールは、アミ

ノアルコール、例えば、エタノールアミンを上掲したポリエステルジオールの原料の一つとしてと共縮合させることによって得られる分子中にカルボキシル基を残存させたものが、その例として挙げられる。

【0053】f) アルキドジオールは、例えば、上記、a) ポリエステルジオールの製造に於いて用いられる2官能アルコール類の一部に変えて、各種の油脂類とグリセリンのエステル交換に依って得られるモノグリセリドを用いることにより、容易に製造できる物である。

【0054】g) ポリエーテルジオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレン・オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルグリコール類、

【0055】或いはトリオール類等の少なくとも1種以上と、後掲する2ないし3官能以上のジイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とのウレタン化反応生成物や、上掲したポリエーテルジオール類の少なくとも1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合によって得られるものである。

【0056】i) ポリチオエーテルジオールは、チオジグリコールと、上掲の多価アルコール類、多価カルボン酸類とホルムアルデヒド、アミノアルコールもしくはアミノカルボン酸と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類との縮合反応によって得られる、分子中にカルボキシル基を含有するポリチオエーテル類が、その例として挙げられる。

【0057】j) ポリカーボネートジオールは、上掲の多価アルコール類とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したのジオール類とをジアリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネートと反応させることによって得られるカルボキシル基を有するジオールがその例として挙げられる。

【0058】k) ポリアセタールジオールは、例えば、グリコール又はヘキサジオール、或いはトリメチロールプロパン等とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したのジオール類とをホルムアルデヒドと反応させることによって製造されるカルボキシル基含有ジオールがその例として挙げられる。

【0059】l) ポリオレフィンジオールは、例えば、水酸基を末端に有する2官能のブタジエンポリマー、イソプレネポリマーに、マレイン酸、或いはイタコン酸等を付加せしめることにより、得られる分子中にカルボキシル基を有するジオールを、その例として挙げることができる。

【0060】m) エポキシ変性ポリエステルジオールとしては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、一価及び／又は多価ア

ルアルコールのグリシジルエーテル、あるいは一塩基酸及び／又は多塩基酸のグリシジルエステルの如き各種のエポキシ化合物を、上掲したポリエステルジオールの合成時に、1種以上併用して得られるジオールである。

【0061】n) シリコンジオールは、分子中にシロキシ結合を有するジオールであり、反応性基を有するシリコン化合物を、上掲したそれぞれのジオールの原料の1部として反応させて得られる各種シリコンジオールが挙げられる。反応性基を有するシリコン化合物として代表的なもののみを示せば、

【0062】水酸基を有するシリコン化合物としては、X-22-160-AS、X-22-160A、X-22-160B、X-22-160C等（信越シリコン株式会社製）や、SH-3746、SF-8428、SH-3771、BY-16-036、BY-16-027、BY-16-038（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0063】アミノ基を有するシリコン化合物としては、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161-C（信越シリコン株式会社製）等や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-8417、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0064】及びグリシジル基を有するシリコン化合物としては、X-22-163AS、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C（信越シリコン株式会社製）や、SF-8413、SF-8411（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、ビニル基を有するシリコン化合物としては、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C（信越シリコン株式会社製）等、

【0065】チオール基を有するシリコン化合物としては、X-22-167AS、X-22-167A、X-22-167B、X-22-167C（信越シリコン株式会社製）等が挙げられる。3官能以上のシリコンジオールは、上掲された3官能性以上の各種ポリールの合成時に、上記した各種の反応性を有するシリコン化合物を反応させることによって得られる。

【0066】o) フッ素ジオールは、分子中にフッ素原子を有するジオールであり、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、（パー）フルオロアルキルエーテル（但し、アルキル基の炭素数1〜18）又はアルキル基がC1〜C18なるパーフルオロアルキル・トリフルオロビニルエーテルに代表されるフッ素ビニル単量体と、水酸基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を共重合して得られる、分子中にカルボキシ

ル基を含有する多官能のフッ素ジオールが挙げられる。

【0067】本発明においては、上記の各種ジオール(A)を、単独、もしくは2種以上併用しても良い。ジオール(A)の数平均分子量としては、300~50,000、好ましくは500~30,000、更に好ましくは1,000~10,000であることが、本発明の熱可塑性ポリマー微粒子には好適である。

【0068】またジオール(A)は、有機溶剤に溶解され、希釈された形で、反応に用いられても良い。ジオール(A)に含有されるイオン対を形成し得る基、例えばカルボキシル基などの酸基の場合には、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の3級アミンやアンモニウム等で中和した塩、即ち、4級アンモニウム塩、即ちイオン対の形で使用される。

【0069】上述の如く、イオン対を形成し得る基はジオール(A)中に導入することが出来るものであり、イオン形成性基としては、カルボキシル基がその代表であり、カルボキシル基を有するジオールの場合、その濃度は酸価で15~100、好ましくは20~60程度が、安定な微粒子の水分散体を得る上で有効である。該ポリオール(A)の酸価が低すぎると本発明の微細な粒度の微粒子の生成が難しく、酸化が高すぎる場合には微粒子の耐久性等の性能面で好ましくない。

【0070】ジオール(A)として一般的なものとしては、ポリエステルジオール、ポリウレタンジオール、ヒドロキシル基含有ビニル共重合体等が挙げられるが、これらのジオールに限定されるものではなく、必要に応じて、その他のジオールも使用し得るものである。

【0071】一方、ジイソシアネート(B)を構成するイソシアネート類としては、それら自体が公知であるようなものは、一般に使用しうるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示すれば、

【0072】トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-もしくはp-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、又はトリフェニルメタントリイソシアネートの如き芳香族ジ-ないしトリイソシアネートモノマー類や、水添トリレンジイソシアネート、

【0073】水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネートの如き脂肪族、又は脂環式ジイソシアネートモノマー類などが挙げられる。本発明には、これらの単独もしくは、2種以上から構成されるジイソシアネート(B)を単独もしくは、2種以上の併用してもよい。

【0074】あるいは、これらの各種ジイソシアネートモノマー類から誘導される2官能のポリイソシアヌレート型ジイソシアネート、アダクト型ジイソシアネート又はビュレット型ジイソシアネートの如き各種のイソシアネートプレポリマーを本発明のジイソシアネート(B)として使用することができる。

【0075】更に、特に望むならば、上掲された如き各種のイソシアネートモノマー類やジイソシアネート類の1種以上と、上掲された多価アルコール、ポリウレタンジオール、アクリルジオール、ポリエステルジオール、

【0076】ラクトン変性ポリエステルジオール、ポリエステルアミドジオール、アルキドポリオール、ポリエーテルジオール、変性ポリエーテルジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアセタールジオール、ポリオレフィンジオール、エポキシ変性ジオール、

【0077】シリコンジオール、又はフッ素ジオールの如き各種ポリヒドロキシ化合物の1種以上とをウレタン化反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタン変性ジイソシアネートプレポリマー類などを、用いても良く、これらは単独使用で使用するほかに、2種以上の併用でもよい。

【0078】ジイソシアネート(B)の選択に当たっては、耐候性や機械的物性などを考慮した場合には、原料イソシアネートモノマーの種類としては、脂肪族系及び/又は脂環式系が好ましい。更に、取扱い上の安全性や、毒性を考慮した場合には、ジイソシアネート(B)としては、上記のイソシアネートプレポリマーを用いるのが好ましい。

【0079】ジイソシアネート(B)の数平均分子量は、性能の優れた熱可塑性微粒子を得る上から、100~3,000なる範囲内、好ましくは200~2,000、更に好ましくは400~1,500なる範囲内にすることが望ましい。

【0080】本発明において使用する好適なジアミン(C)は、公知慣用のジアミン、ジアミン又はそれらの混合物であるが、そのうちでも特に代表的なもののみを挙げれば、1,2-エチレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、ヒドラジン、ヒドラジン-2-エタノール、ビス-(2-メチルアミノエチル)-メチルアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、

【0081】N-メチル-ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1-アミノエチル-1,2-エチレンジアミン、ビス-(N,N'-アミノエチル)-1,2-エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、イソホロンジアミン、

【0082】キシリレンジアミン、水添キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルメタン又は水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、あるいは、X-22-161-AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C（信越シリコン株式会社製）や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-8417、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等のシリコン系ジアミン類、

【0083】更に、ジエチレントリアミンなどのジアミン類に、パーフルオロオクチルクロライドやパーフルオロオクチルスルホライドなどのパーフルオロアルキル化合物を付加した化合物に代表されるフッ素系ジアミン類などの、ジアミンモノマーの誘導体などが挙げられるが、耐候性の観点からは、脂肪族系及び／又は脂環族系の使用が望ましい。

【0084】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子に包含させる色材としては有機溶剤に溶解あるいは微細分散が可能であれば、染料、顔料のいずれであっても良い。染料としては、例えば代表的な種類としてはアゾ系染料（黄色、赤、オレンジ、紫色等）、金属錯塩染料、ナフトール系染料、（バイオレット、青等）、トリアリールメタン系染料（バオレット）、アントラキノ系染料（紫、緑、バイオレット、青等）、

【0085】アジン系染料（赤紫）、フタロシアニン系、金属錯塩モノアゾ染料、ニトロ及びニトロ系染料、スチルベン染料、ピラズロン染料、カルボニウム染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、ビリジン及びキノリン染料、キノンイミン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノリン染料、ベンゾキノ系染料、ナフタルイミド系染料、ペリノン系染料、インジゴイド染料、アントラキノ系染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等が挙げられる。

【0086】顔料としては、上記性能を満足するものならばどのようなものでも使用可能であるが以下に本発明で用いる顔料の例を色別にして示す。

【0087】黒顔料としてはカーボンブラックが挙げられ、ファーネス法、チャンネル法、ランプ法、アセチレン法で製造されたカーボンブラックで、一次粒子径の平均粒子径が50nm以下のものが挙げられ、これら以外に新たに製造された顔料であっても使用可能である。他に松煙、黒鉛（グラファイト）、鉄黒、（アイアンブラック）が挙げられる。

【0088】白顔料の例としては酸化チタン、酸化亜鉛、塩基性炭酸塩、塩黄性硫酸塩、リン酸（Zn、K、Al、Na）、モリブデン酸（Zn、Ca）、亜鉛華（酸化亜鉛）、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ、タルク等が挙げられる。

【0089】黄顔料の例としては無機顔料として黄鉛、合成酸化鉄黄、透明べんがら（黄）、チタンエ

ロー（Cr、Ni）、亜鉛黄（ジシクロ）、ストロンチウムクロメート、鉛シアナミド、黄色酸化鉄等が挙げられる。

【0090】有機顔料としては、モノアゾエロー（C. I. P. Yellow-1、-3、-97、-116）、ポノアゾエロー（C. I. P. Yellow-93）、金属錯塩アゾエロー（C. I. P. Yellow-117）、ベンゾイミダゾロエンエロー（C. I. P. Yellow-151、-154、-156）、

【0091】イソインドリノンエロー（C. I. P. Yellow-109、-139）、イソインドリンエロー（C. I. P. Yellow-110）、アンスラビリジンエロー（C. I. P. Yellow-108）、キノフタロンエロー（C. I. P. Yellow-138）が挙げられる。

【0092】赤顔料の例としては、無機顔料としてべんがら、透明べんがら、鉛丹、モリブデートオレンジ、亜酸化銅、塩基性クロム酸鉛が挙げられる。有機顔料としてはモノアゾレッド（C. I. P. Red-3、-5、-48、-112、-170）モノアゾボルドー（C. I. P. Red-58）、モノアゾマルーン（C. I. P. Red-63）、ポリアゾレッド（C. I. P. Red-214、-242）キナクリドンマゼンダ（C. I. P. Red-202）、キナクリドンマルーン（C. I. P. Red-206）、

【0093】キナクリドンスカーレット（C. I. P. Red-207）、ピランスロンレッド（C. I. P. Red-216）、臭素化アントラントロンレッド（C. I. P. Red-68）、チオインジゴボルドー（C. I. P. Red-88）、ペリレンレッド（C. I. P. Red-190、-224）、ペリレンオレンジ（C. I. P. Red-149）、ペリレンマルーン（C. I. P. Red-179）、ジケトピロロピロール（C. I. P. Red-254）、

【0094】レーキレッド4R（C. I. P. Red-3）、パーマネントカーミンFB（C. I. P. Red-5）、ブリリアンファストスカーレット、（C. I. P. Red-22）、ピラズロンレッド（C. I. P. Red-38）、ウオッチングレッドBa（C. I. P. Red-48:1）、ウオッチングレッドCa（C. I. P. Red-48:2）、ウオッチングレッドSr（C. I. P. Red-48:3）、ウオッチングレッドMn（C. I. P. Red-48:4）、リソールレッドBa（C. I. P. Red-49:1）、

【0095】レーキレッドC（C. I. P. Red-53:1）、ブリランカーミン6B（C. I. P. Red-57:1）、ボルドー10B（C. I. P. Red-63:1）、ローダミン6Gレーキ（C. I. P. Red-81）、キナクリドンマゼンダ（C. I. P. Red-122）、縮合系ゾレッド（C. I. P. Red-

144)、ナフトールASレッド(C. I. P. Red-146)、イソインドリドンレッド(C. I. P. Red-180)が挙げられる。

【0096】青顔料の例としては無機顔料として紺青、君青、コバルトブルー等が挙げられる。有機顔料としては銅フタロシアニンブルー(C. I. P. Blue-15)、メタルフリーフタロシアニンブルー(C. I. P. Blue-16)、インダスロンブルー(C. I. P. Blue-60)、銅フタロシアニンブルー α 型(C. I. P. Blue-15:1)、銅フタロシアニンブルー β 型(C. I. P. Blue-15:3)、銅フタロシアニンブルー非結晶非凝集 β 型(C. I. P. Blue-15:4)、ファーストスカイブルー(C. I. P. Blue-17:1)、アルカリブルートナー(C. I. P. Blue-18)が挙げられる。

【0097】オレンジ顔料の例としてはベンズイミダゾロンオレンジ(C. I. P. Orange-18)、キナクリドンゴールド(C. I. P. Orange-49)、ジスアゾオレンジ(C. I. P. Orange-13)、バルカンオレンジ(C. I. P. Orange-16)が挙げられる。

【0098】紫顔料の例としてはキナクリドンレッド(C. I. P. Violet-19、-122)、ジオキサジンバイオレット(C. I. P. Violet-23)、メチルバイオレットレーキ(C. I. P. Violet-19)、不溶性アゾバイオレット(C. I. P. Violet-50)が挙げられる。

【0099】緑顔料の例としては無機顔料として酸化クロム、クロムグリーン等が挙げられる。有機顔料としては金属錯塩グリーン(C. I. P. Green-10)、銅フタロシアニングリーン(C. I. P. Green-7)、臭素化銅フタロシアニングリーン(C. I. P. Green-36)が挙げられる。

【0100】本発明のインクジェット用熱可塑性ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク中の染料または顔料の含有量は、染料または顔料がポリマー微粒子に0.1~30重量%含まれるポリマー微粒子を用いることにより、インク中の該ポリマー微粒子の含有量が2~10重量%のものである。

【0101】本発明における好ましいポリマー粒子を得る為の一般的な手順は、本発明者等の発明になる方法を挙げることが出来る。即ち、本発明の微粒子、ウレタン系熱可塑性微粒子は、イオン対を形成し得るジオール(A)とジイソシアネート(B)から得られたイソシアネート基含有プレポリマーを色材と混合後、三級アミン、或いはアンモニアにより中和(四級化)し、これを速やかにジアミン(C)を含む媒体、通常、水媒体中に分散、熟成せしめることにより得られる。

【0102】上記イソシアネート基含有プレポリマーを得る方法においては、ジオール(A)の水酸基における

ジイソシアネート(B)のイソシアネート基当量の比率が1.1以上、更には1.3以上、更には1.5以上であることが好ましい。

【0103】また、ジアミン(C)はイソシアネートプレポリマーのイソシアネート基の1当量につき0.2~0.9当量、更には0.3~0.9当量、更には0.4~0.9当量添加するのが好ましい。

【0104】このように本発明のジェットインク用ポリマー微粒子においては、粒子内部におけるウレタン・尿素結合濃度を高めることで、従来技術では得られなかった粒子全体の強靱性や耐溶剤性の向上が図られる。

【0105】本発明に於いては、水相中に分散される有機相に、必要に応じて、非反応性の有機溶剤を添加して粘度を低下せしめ、水相への分散性を向上せしめることができる。使用できる有機溶剤としては、イオン形成性を有するジオール(A)、ジイソシアネート(B)、有機金属触媒、及びジアミン(C)と非反応性の溶剤であれば良い。

【0106】これらの溶剤としては、例えば、エステル、エーテル、ケトン系、芳香族系又は脂肪族系炭化水素が適しており、就中、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジフェニルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン又はミネラルスピリットなどが適している。これらの有機溶剤は、必要に応じて、微粒子形成中あるいは微粒子形成後に、加熱や減圧などの処理、溶剤置換等により除去あるいは置換してもよい。

【0107】有機相が分散される水相は、ノニオン系、アニオン系、又はカチオン系の各種の界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ヒドロキシルキルセルロース、カルボキシルキルセルロース、アラビアゴム、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン及びエチレン無水マレイン酸共重合体などの各種保護コロイドから選ばれる1種以上を含有しても差し支えないが、特に耐水性等を必要とする場合は、上記界面活性剤や保護コロイドの使用は好ましくない。

【0108】本発明は、微粒子内部において積極的にウレタン化反応させることに特徴を有するものであるが、公知の如く、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのウレタン化反応は、特にイソシアネート基が脂肪族あるいは脂環族系に基づく場合には、アミノ基との尿素化反応に比較して反応速度が遅い傾向にある。

【0109】周知の如く、水とイソシアネート基との反応性はヒドロキシル基との反応性に比較して極めて遅く、かつジアミンの添加により形成される外壁による隔離効果により、水分の微粒子内部への浸透は無視できる処から、反応温度を上げ、時間をかけることによって、微粒子内部でのウレタン化反応を実施するという本発明の目的は達成できるが、有機金属触媒の使用が好まし

い。

【0110】本発明に用いられる有機金属触媒は、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応を促進せしめる公知慣用のナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、テトラ-*n*-ブチル錫、トリ-*n*-ブチル錫アセテート、*n*-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ハイドロオキサイド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫又はカリウムオレエートの1種以上が用いられる。

【0111】該有機金属触媒を有機相に対して5~10,000ppm、好ましくは、10~5,000ppm、更に好ましくは30~1,000ppmなる範囲で添加することにより、極めて短時間に強靱な熱可塑性ポリマー微粒子が形成される。

【0112】触媒の添加方法としては、有機相を水相中に分散せしめる工程とジアミン(C)を添加する工程との中間で行うことによりポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体を得ることができるが、触媒を水分散化(微細分散化)に先だって、有機相中に添加せしめることがより好ましい。

【0113】水分散化(微細分散化)に先だっての該触媒の有機相への添加は、水相への分散化後に該触媒を添加するよりも、水の影響が無く、有機相中のイオン形成性を有するジオール(A)とジイソシアネート(B)との混合物に、触媒が均質に分散できることから、微粒子内部のウレタン化反応が均質となり高品質のポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体を得るため、より好ましい結果を与える。

【0114】ジアミン(C)を添加した後の当該触媒の添加は、微粒子外壁が形成されつつある状態のために、当該触媒が粒子内部に取り込まれ難くなり、微粒子内部のウレタン化反応の促進性が低下する傾向にあることから、あまり好ましくない。本発明のポリマー微粒子に内包する色材は、記述のように染料、及び顔料の何れも使用することができる。

【0115】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子には、特に望むならば、色材以外にも芯物質として、様々なものを内包せしめることができる。かかる内包用の芯物質は、有機相中に存在させて、ポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体内部に取り込むものであるが、こうした芯物質の範囲や種類などは、特に限定されることはなく、広範囲に及ぶものである。本発明における芯物質の主たるものは、当然のことながら色材であるが、場合によっては、更に香料、磁性物質、発泡剤等を併用しても良い。

【0116】熱可塑性ポリマー微粒子の設計に際しては、有機相を構成するイオン対を形成し得る基の種類、中和度、あるいは分散工程での攪拌速度や反応温度などの諸条件を適宜選択することにより、ジェットインク用

熱可塑性微粒子のウレタン結合、尿素結合濃度及び粒子径を自由に設計し調整することができる。

【0117】本発明により得られるポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体の平均粒子径は動的光散乱測定法による測定、例えば、大塚電子株式会社製の粒度分布計「Photall LAP-3000/3100」で容易に測定できるものである。本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒子径は、5~700nm、好ましくは、10~500nmなる範囲内であり、最大粒子径は1000nm以下、好ましくは800nm以下で、かつ粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーター*m*値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上のものである。

【0118】平均粒子径が700nmを越えると、インクジェットの径内を詰まらせる原因になるために好ましくない。また、粒子径にばらつきが大きい、即ち、粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターの*m*値が1.3未満であると、全くジェットインク用ポリマー微粒子として使用にできないものではないが、インクジェット装置内の詰まりを発生させ易く、また最大粒子径が1000nmを越えるものが生成しやすく、好ましくない。この為、必要に応じて、1μm程度の孔径を有する、ろ過膜等で粒子径の大きなポリマー微粒子を除去することもできる。

【0119】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子の最も重要な特徴は、既に述べた如く室温で被膜形成性を有し、有機溶剤に不溶な点にあり、本発明のジェットインク用ポリマー微粒子を用いることにより、従来には見られなかった優れた性能のジェットインクが得られるものである。

【0120】インクジェットの方式には、サーマルバブルジェット方式、ピエゾ方式、コンテニューアス方式(連続型)等があり、それらへ用いるジェットインクとしては、インクの粘度等、各々の方式に適した配合に変える必要があるが、基本的には本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子を用いれば、他成分の簡単な配合の変更により、いずれの方式のインクジェットにも対応できる。

【0121】本発明のジェットインクは、本発明の色剤を含包するジェットインク用ポリマー微粒子、主溶剤である水、更に必要に応じて、乾燥防止剤を含有するものである。かかる乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり通常の沸点以上の沸点を有するものが使用される。インクジェット用インクの主溶剤である水は、ノズルの目詰まりを回避するために、濾過されたイオン交換水以上のグレードの水を使用することが好ましい。

【0122】このような乾燥防止剤としては、従来からインクジェット用インクに用いられている溶剤を用いることができ、例えば、具体的にはエチレングリコール、

ジェチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキサイド、イミダゾリジオン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0123】これら乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択される。また、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶剤を加えても良い。

【0124】かかる浸透性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジェチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成する範囲であればよく、特に限定されないが、最終的に得られるジェットインク中で0.1~10重量%となるような量が好ましい。

【0125】更に特に望むならば、アクリル酸樹脂・ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂、炭酸ナトリウム・水酸化カリウム・N-メチルジエタノールアミン・トリエタノールアミン等のアルカリ性のpH調整剤、酢酸・グリコール酸等の酸性のpH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のためのアニオン性あるいはノニオン性の界面活性剤、

【0126】安息香酸Na・デヒドロ酢酸Na・2-ピリジンチオール-1-オキサイドNa塩等の防腐・防かび剤や、エチレンジアミン四酢酸4Na等のキレート剤等を必要に応じて各種添加剤を加えても良い。これらの添加剤の添加量は一般に0.01~数%以内である。

【0127】以下、本発明を参考例、実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、部及び%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【0128】

【実施例】

(参考例1)「クリスボンCMA-654」(大日本インキ化学工業株式会社製、ポリエステルジオール、水酸基価75)、水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、イソシアネート基含有率4.6%、酸価22(いずれも溶液値)、不揮発分69%、25℃におけるガードナー粘度がZ2-Z3なる目的樹脂を得た。これをPI-1とする。

【0129】(参考例2)「プラクセル212」(ダイセル化学工業株式会社製、ポリカプロラクトンジオール、水酸基価90)、イソホロンジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応を酢酸エチル溶媒中で行い、イソシアネート基含有率5.6%、酸価が36(いずれも溶液値)、不揮発分80%、

25℃に於けるガードナー粘度がZ6なる目的樹脂を得た。これをPI-2とする。

【0130】(参考例3)クリスボンCMA-654、トリレンジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、イソシアネート基含有率4.3%、酸価が29(いずれも溶液値)、不揮発分60%、25℃におけるガードナー粘度がZ2なる目的樹脂を得た。これをPI-3とする。

【0131】(参考例4)ポリプロピレングリコール1000(水酸基価112)、トリレンジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、イソシアネート基含有率5.5%、酸価が36(いずれも溶液値)、不揮発分60%、25℃におけるガードナー粘度がHなる目的樹脂を得た。これをPI-4とする。

【0132】(参考例5)ポリエチレングリコール1500(水酸基価75)、2,2-ジメチロールプロピオン酸、イソホロンジイソシアネートとの付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、不揮発分が65%、イソシアネート基濃度4.1%、酸価が28(いずれも溶液値)であった。25℃におけるガードナー粘度がC-Dなる目的樹脂を得た。以下これをPI-5とする。

【0133】(実施例1)PI-1の355部、「SPILON BULACK GMH special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒色染料)55部、トリエチルアミン(TEA)14部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水568部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン8部を加えた。発熱して、8℃の温度上昇が生じた。

【0134】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が26%で、粒度分布計「Photal LAP-3000/3100」(大塚電子株式会社製;動的光散乱法)による平均粒子径は136nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。(以下、平均粒子径は該粒度分布計にて同様に測定した。)

【0135】(実施例2)PI-2の293部、「SPILON BULACK RLH special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒色染料)60部、トリエチルアミン(TEA)21部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水619部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン7部を加えた。発熱して、6℃の温度上昇が生じた。

【0136】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が25%で、平均粒子径は236nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

【0137】(実施例3)PI-3の392部、「SPILON BULACK RLH special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒

色染料) 59部、トリエチルアミン (TEA) 21部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水522部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン6部を加えた。発熱して、9℃の温度上昇が生じた。

【0138】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が25%で、平均粒子径は185nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

(比較例1)

【0139】PI-4の378部、「SPILON BULACK GMH special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒色染料) 59部、トリエチルアミン (TEA) 28部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水526部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン9部を加えた。発熱して、5℃の温度上昇が生じた。

【0140】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が24%で、平均粒子径は185nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

【0141】(比較例2) PI-5の317部、「SPILON BULACK RLH special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒色染料) 90部、トリエチルアミン (TEA) 17部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水571部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン5部を加えた。発熱して6℃の温度上昇が生じた。

【0142】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が*30

*25%で、平均粒子径は185nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

【0143】実施例1~3、並びに比較例1及び2で得られた、それぞれのポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体を用いたインクジェット印刷用インク組成物の評価結果を表1に示す。評価試験項目と各々の試験方法は以下の通りである。

【0144】各々の黒色微粒子分散体60部にグリセリン20部と水20部とを配合し、攪拌混合した後、孔径1.0μmのミリポアフィルターを通して評価用のジェットインクを調整した。得られたインクを夫々用いてヒューレット・パッカード社製のプリンター、ディスクジェット560Jによって印字した。

【0145】(耐溶剤性) 得られたインクを用いてコート紙に印刷して作成したサンプルの印字部分を、アセトンを含んだ綿で1分間浸した後、加重500g/cm²のラビングテスターで100回こすり、印字被膜の剥離性有無を確認した。

○：異常なし、×：印字被膜剥離

【0146】(ゲル分率) 得られたインクを20℃で1週間、60℃で30分間乾燥させ、膜厚約100μmの乾燥フィルムを2.5×4.0cmにカットした。その後アセトンに24時間浸漬させ、乾燥後の重量測定よりゲル分率を算出した。

【0147】(軟化点) ゲル分率の試験に使用したフィルムの軟化点を、環球式自動軟化点測定装置(株式会社明峰社製作所製)にて測定した。

【0148】

【表1】

	耐溶剤性	ゲル分率 (%)	軟化点 (℃)
実施例1	○	79	120
実施例2	○	78	153
実施例3	○	70	100
比較例1	×	0	64
比較例2	×	11	48

【0149】実施例及び比較例の結果から明らかなよう 40 知れる。

に、本発明のポリウレタンポリ尿素熱可塑性ポリマー微粒子の分散体、及びそれを含んだインクは、ポリマー組成中にウレタン結合濃度、尿素結合濃度を多く含む為、有機溶剤に不溶の被膜を形成し、従来のポリウレタンポリ尿素架橋微粒子から形成される被膜では制限されていた被膜の設計技術を大幅に向上させるものであることが

【0150】

【発明の効果】本発明は、耐溶剤性に優れ、かつ柔軟性、撓みに優れ、インクジェットのノズルの目詰まりがなく、優れた印刷被膜が得られる、ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子、及びそれを用いたインクジェット用インクを提供することができる。